

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-257679

(43)Date of publication of application : 18.10.1990

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
C07F 3/02
C09K 11/00
H01L 21/205
H01L 21/223

(21)Application number : 01-076653

(71)Applicant : UNIV NAGOYA

(22)Date of filing : 30.03.1989

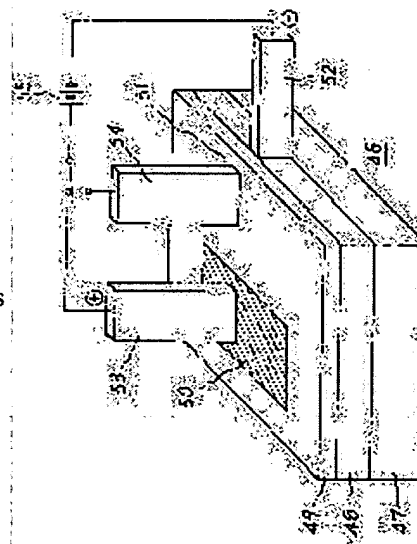
(72)Inventor : AKASAKI ISAMU
AMANO HIROSHI
KITO MASAHIRO

(54) MANUFACTURE OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase brightness, and to improve efficiency by forming a gallium nitride compound semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer doped with Mg, specifying the acceleration voltage of electron beams and the current density of a sample and executing electron-beam irradiation treatment.

CONSTITUTION: An N-type gallium nitride compound semiconductor layer 48 composed of the single crystal layer of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($1 > x \geq 0$) is shaped, and an I-type gallium nitride compound semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer 49 doped with magnesium is formed. Part of the surface of the I-type gallium nitride compound semiconductor 49 is treated through electron-beam irradiation at a sample temperature of 600°C or less in sample current-density within a range from $10\text{nA}/\text{cm}^2$ to $10\text{A}/\text{cm}^2$ by the electron beams of acceleration voltage within a range of $6\text{--}30\text{kV}$ by an external DC power 55. Accordingly, only the optical characteristics of a pure blue light-emitting device are improved without changing electrical characteristics thereof when the light-emitting device is formed, thus increasing brightness and enhancing efficiency.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-9258

(24)(44)公告日 平成6年(1994)2月2日

(51)IntCl ³	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 33/00		C 8934-4M		
C07F 3/02		7457-4H		
C09K 11/00		F 9159-4H		
H01L 21/205				
21/223		9278-4M		

請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願平1-76653
(22)出願日 平成1年(1989)3月30日
(65)公開番号 特願平2-257679
(43)公開日 平成2年(1990)10月18日

(71)出願人 999999999
名古屋大宇長
愛知県名古屋市中千種区不老町(番地なし)
(72)発明者 赤崎 勇
愛知県名古屋市中川区天白町平針黒石2845
-256 16-A-112
(72)発明者 天野 浩
愛知県名古屋市中東区神丘町2丁目21 地
虹ヶ丘東団地25号楼505号室
(72)発明者 鬼頭 雅弘
愛知県名古屋市中川区丹後町1丁目45番地
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

審査官 恩田 春香

(56)参考文献 特開 昭63-239989(JP, A)

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法

R007451

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素雰囲気で大気圧に保たれた反応管内に設けられた絶縁体基板上に有機ガリウム化合物、有機II族元素化合物及びアンモニアガスよりなる原料ガスを導入し、気相成長法により $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)の単結晶層からなるn型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成する第1工程と、原料ガスに有機マグネシウム化合物をガス状で反応管内に導入し絶縁層及び発光層としてマグネシウムを添加したi型の窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)の層を形成する第2工程と、このi型窒化ガリウム系化合物半導体表面の一部を6~30kVの範囲の加速電圧の電子線により試料電流密度が $10nA/cm^2$ から $10A/cm^2$ の範囲内で試料温度が600℃以下で電子線照射処理をする第3工程とよりなることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

物半導体発光素子の作製方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、マグネシウムを添加した窒化ガリウム系化合物半導体層を有する純青色発光素子の作製方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、有機金属化合物気相成長法(以下、MOVPE法と記す)を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体($Ga_{1-x}Al_xN$ 但し $1 > x \geq 0$)のをサファイア上に気相成長させた構造の発光素子が研究されている。この材料を用いて青色発光素子を作製する場合には、絶縁層を形成するため及び青色発光中心を形成するため、一般的に結晶成長中に亜鉛を添加することが多い。しかし、亜鉛添加窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し

1 > x ≥ 0) に於ける発光ピーク波長は425 nm付近の紫色及び490 nm付近の緑青色領域に属し、色純度の問題があった。

そこで本発明は、窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) 単結晶を絶縁層に変成し、かつ純青色領域に発光ピーク波長をもつ発光中心の形成を目的として、亜鉛以外の不純物であるマグネシウム(Mg)に着目した。

Mgの添加はMOVPE法による亜鉛添加窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) では初めての試みであった。その結果、Mg添加窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) に於て、450 nm付近にピークを持つ純青色発光中心が形成されることを初めて見いだした。

しかしながら、Mgの添加により純青色発光中心が形成されるほかに無輻射再結合中心が形成されるため、発光素子を作製する場合にもその高輝度化、高効率化にとって障害であった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、亜鉛添加窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) に於て見いだした、低加速電圧電子線による電子線照射処理効果をMg添加窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) を用いた純青色発光素子に適用し、その電気的特性を変えことなく、短時間のうちに光学的特性のみを改善することにより、高輝度、高効率純青色発光素子の作製方法の開発に成功したものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は水素雰囲気で大気圧に保たれた反応管内に設けられた絶縁体基板上に有機ガリウム化合物、有機III族元素化合物及アンモニアガスよりなる原料ガスを導入し、気相成長法によりGa_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) の単結晶層からなるn型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成する第1工程と、原料ガスに有機マグネシウム化合物をガス状で反応管内に導入した絶縁層及び発光層としてマグネシウムを添加したi型の窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) の層を形成する第2工程と、このi型窒化ガリウム系化合物半導体面の一部を6~30 kVの範囲の加速電圧の電子線により試料電流密度が10 nA/cm²から10 A/cm²の範囲内で試料温度が600℃以下で電子線照射処理をする第3工程とよりなることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法である。

(作 用)

本発明は、Mg添加窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) 単結晶層を有する発光素子の作製方法に於て、前記Mg添加窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) 単結晶形成後、該Mg添加窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) 単結晶を形成し、これを電子照

射処理するのが特徴である。

本発明の好ましい実施例では、照射処理するための電子線の加速電圧は6 kV~30 kVの範囲とすることが望ましい。

また電子線照射処理に於ける試料電流密度は試料に熱的損傷を与えない範囲内で効率的であることが望ましく10 nA/cm²から10 A/cm²の範囲内であることが望ましい。

また電子線照射処理時の試料温度は、窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) の昇華温度である600℃以下であることが望ましい。

i型の窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) を形成する際のガリウムに対して添加するマグネシウム(Mg)の量は10¹⁸~2×10²⁰ cm⁻³すなわちGa成分に対するMg成分の混合割合は0.1~10 at%である。この理由はMgを適量添加した場合には純青色発光が明瞭に簡素されるが、ある濃度を越えると純青色発光強度が小さくなり、長波長緑色発光が主体となり好ましくない。従って、Mg成分の添加は10 at%以下すなわち2×10²⁰ cm⁻³以下がよい。また添加するMgの量が10¹⁸ cm⁻³より少くなると、発光ダイオードに於ける絶縁層の形成が困難となるため、0.1 at%以上すなわち少くとも10¹⁸ cm⁻³以上添加する必要がある。

(実施例)

以下、添付図面を参照して本発明による純青色発光素子の作製方法の実施例を説明する。しかし、図示し且つ以下に説明する実施例は、本発明の方法を例示するものに過ぎず、本発明を限定するものではない。

第1図は本発明の第1工程及び第2工程でサファイア等の絶縁体基板上にn型とi型の窒化ガリウム系化合物半導体Ga_{1-x}Al_xN (但し1 > x ≥ 0) の層を順次形成するために使用する窒化ガリウム系化合物半導体のエビキシャル結晶成長装置の一例を示すものである。

第1図において、1は反応管、2は基板加熱用サセプタ、3はその上に設置した基板を示し、4は原料ガス供給管、5は反応管に連設した試料予備室、6はターボ真空ポンプ、7、8はロータリー真空ポンプを示す。9は原料ガスと水素との供給装置であって、10は水素供給口、11はアンモニアガス(NH₃)供給口、12A、12B、12C、12D、12E、12F、12Gは水素流量計、13はビスシクロペンタジエニルマグネシウム(CP₂Mg)又はビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム(MCP₂Mg)の貯留槽、14はトリメチルアルミニウム(TMA)の貯留槽、15はトリメチルガリウム(TM₃G)の貯留槽、16~31は流量制御弁、32~34は切換混合弁を示す。

サファイア等の絶縁体基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を気相でエビキシャル成長させて単結晶を形成するには、上記の反応管1を予め真空ポンプで真空中に吸引し、水分、酸素その他の不純物を除いた後、大気圧の水

素雰囲気として、反応管1をヒーター35により加熱して結晶成長温度に保つようにし、反応管1内に設けた基板加熱用サセプタ2上に例えばサファイア等の結晶成長用絶縁体基板3を設置し、高周波誘導加熱等により外部より反応管1を加熱し、結晶成長温度に基板加熱用サセプタ2を保持しつつ、結晶成長効率及び不純物添加効率をあげるために設置された原料導入管4により原料ガスを導入し、導入ガスを基板上で気相でエピタキシャル成長法に必要な結晶成長層厚さになるほど結晶成長を行う。発光ダイオード作製するにはサファイア等の基板3の上に故意に不純物を添加していないn型の窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)の単結晶を形成の後、Mg成分をビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp_2Mg)又はビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム(MCP_2Mg)等の有機マグネシウム化合物をガス態で原料ガスに混合し、Mg成分を添加した窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)層を作製する。固体中のMg添加量の制御は、MgとGaの流量比を切換混合弁32~34により行い第2図に示すようにMg原料ガス供給量の加減により制御する。

第3図にMgを適量添加した場合(a: $4 \times 10^{19} cm^{-3}$)、及び適量以上添加した場合(b: $3 \times 10^{20} cm^{-3}$)の窒化ガリウムのフォトルミネッセンス(P-L)スペクトルを示す。Mgを適量添加した場合には純青色発光が明瞭に観測されるが、ある濃度を越えると純青色発光強度は小さくなり、長波長緑色発光が主体となる。Mg添加量に関する詳細な実験の結果、発光色の変化するMg添加量が $2 \times 10^{20} cm^{-3}$ 程度であることを見いだした。またこれらの試料を用いて発光ダイオードを作製し、フォトルミネッセンスと同様、エレクトロルミネッセンスに於いても同様の結果を示すことが確かめられた。この結果は、窒化ガリウムの例を示したがAlを含む窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)に於いても同様の結果を示すことが確かめられた。第4図は本発明により純青色発光素子を作製するために使用する電子線照射装置の概略構成図である。図示の電子線照射装置40は電子銃41、電子線走査ユニット42及び電子線集束系43より主として成る。電子銃41より放射されるビーム径は電子線集束系43により $50 \mu m$ 以上の所望の値に集束される。また電子線走査ユニット42により、時間的に一定の速度で所定方向に偏向することにより、ある領域内を均一に処理することが可能であるように構成する。44は電子ビームを示す。

本発明においてはこの電子線照射装置40の匣内の試料台45に第1工程及び第2工程において、基板上に作成したn型及びMg添加のi型の窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)の層を順次形成した試料46を保持させて、その一定領域を上記の電子銃41より放射せられる電子線により均一に走査処理するのであ

る。この均一走査は上述の電子線集束系43において時間的に一定の速度で所定方向に電子線44を偏向することによりなされる。

第5図は上述の電子線走査に供した窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)の試料を示すものである。第5図において、試料46はサファイア基板47の上にn型 $Ga_{0.9}Al_{0.1}N$ よりなる窒化ガリウム系化合物半導体層48を形成し、この上にMg添加のi型の $Ga_{0.9}Al_{0.1}N$ よりなる窒化ガリウム化合物半導体層49を形成し、この半導体層49の表面の一部の電子線照射部分50を第4図に示した電子線照射装置40の電子線44により照射して一定領域を走査して形成するのである。51は電子線未照射部分である。

第6図は、サファイア基板上に成長させたMg添加 $Ga_{0.9}Al_{0.1}N$ の成長したままの状態でのフォトルミネッセンススペクトル(第6図(a))、及び同一試料に第1図に示す電子線照射処理装置を用いて処理を行った後のフォトルミネッセンススペクトル(第6図(b))である。電子線の試料への照射は $60 \mu m$ のビーム径の電子線を $2 mm$ 角の範囲を走査して照射した。試料電流は約 $20 \mu A/cm^2$ である。走査速度は $2 mm$ 角の範囲全体を10分間で1回走査する速度である。

第6図より、電子線照射処理により $450 nm$ 付近にピークを持つ純青色発光強度が一桁以上増加していることが分かる。この増加した純青色発光中心は室温付近の温度では極めて安定であることが確かめられた。

電子線の加速電圧に関しては、Mg添加層の厚さが $0.5 \mu m$ 程度であることから、高効率に処理を行うために $30 kV$ 以下であることが好ましく、またMg添加層全体を処理するために $6 kV$ 以上であることが好ましい。また電子線照射処理に於ける試料電流密度は試料に熱的損傷を与えない範囲内で効率的であることが好ましく $10 nA/cm^2$ から $10 A/cm^2$ の範囲内であることが好ましい。

また電子線照射処理時の試料温度は、窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)の昇華温度である $600^\circ C$ 以下である必要がある。

以上の説明のように、本発明による発光素子の作製方法によればMg添加窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)に電子線照射処理することにより、高効率純青色発光ダイオードを作製することが可能である。第6図の如く純青色発光スペクトルを示し、かつ高効率である発光ダイオードは現在まで報告された例はない。従って本発明による発光素子の作製方法を用いることにより、初めて全色発光ダイオード及びそれを用いた全固体式平面表示装置実現の可能性が確かめられた。

(発明の効果)

本発明者らは時に試料作製法として有機金属化合物気相成長法(MOVPE法)により、材料としては窒化ガリ

ウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)を用いた青色発光素子(青色発光ダイオードLED)の実用化を目指し、研究を行い、第一の発明は青色発光ダイオード(LED)の作製に於いて青色発光中心の形成及び絶縁層形成に必要な添加不純物元素として、今まで用いられてきた亜鉛の代りにマグネシウムを用いた点に特徴があり、MOVPE法では初めて試みられたものである。その結果、亜鉛を用いた場合には、発光素子を作製した場合に於いて緑色成分が混ざってしまうため色純度に問題があったがマグネシウムを用いた場合には純青色発光素子の作製が可能であることを初めて知見した。ところが、発光素子を作製したままの状態では発光強度が小さく実用化には問題がある。

そこで本発明は、マグネシウムを用いた窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$)による青色発光ダイオード(LED)に於て、発光強度が大きく実用化を可能とするための発光素子の処理方法を提供するため、第1及び第2工程により作製した発光素子に比較的低エネルギーの電子線を照射することにより発光強度を著しく改善したものである。この理由は物理的には閾値エネルギー以下の電子線照射による原子変位効果によるものであり、1~2桁程度の発光強度の増加が可能となった。また処理に必要な時間が十分以内と短いため工業上の応用価値は著しく高いものである。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明を実現するための結晶成長装置の概略構成図、

第2図はMg、原料ガス供給量と窒化ガリウムに添加されたMg量の関係を示す特性図、

第3図は本発明の発光素子において、発光波長と発光強度フォトルミネッセンスPLとの特性図で、(a)曲線はMgを $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 添加した試料の室温でのフォトルミネッセンススペクトル特性図、(b)曲線はMgを $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 添加した試料の室温でのフォトルミネッセンススペクトル特性図、

第4図は電子線照射装置の概略構成図、

第5図は本発明で用いた発光ダイオードの概略構成図、

第6図は本発明の発光素子において、発光波長と発光強

度との関係を示す特性図で、図中

(a)曲線は成長したままのMg添加 $Ga_{0.9}Al_{0.1}N$ 層の室温でのフォトルミネッセンススペクトル特性図、

(b)曲線は(a)の試料の電子線照射処理後の室温でのフォトルミネッセンススペクトル特性図である。

1…結晶成長用反応室

2…基板加熱用サセプタ

3…基板

4…原料導入管

5…試料予備室

6…ターボ真空ポンプ

7,8…ロータリー真空ポンプ

9…原料ガスと水素との供給装置

10…水素供給口

11…アンモニアガス(NH_3)供給口

12A~12G…水素流量計

13… $CPaMg$ 又は $MCPaMg$ 等の有機Mg化合物の貯留槽

14…トリメチルアルミニウム(TMA)の貯留槽

15…トリメチルガリウム(TMg)の貯留槽

16~31…流量制御弁

32~34…切換混合弁

35~36…排出口

37~39…流量制御弁

40…電子線照射装置

41…電子銃

42…電子線走査ユニット

43…電子線集束系

44…電子銃

45…試料台

46…試料

47…サファイア基板

48…n型 $Ga_{0.9}Al_{0.1}N$ 層

49…Mg添加 $Ga_{0.9}Al_{0.1}N$ 層

50…n型窒化ガリウム系化合物半導体層における電子線照射部分

51…n型窒化ガリウム系化合物半導体層における電子線未照射部分

52…n型窒化ガリウム系化合物半導体層にオーミック接触を形成するための電極

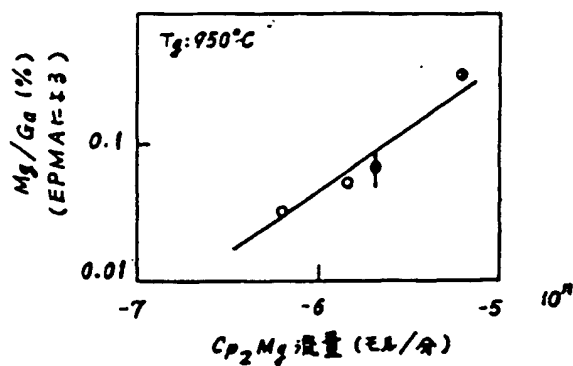
53…n型窒化ガリウム系化合物半導体層の電子線照射部分につけた電極

54…n型窒化ガリウム系化合物半導体層の電子線未照射部分につけた電極

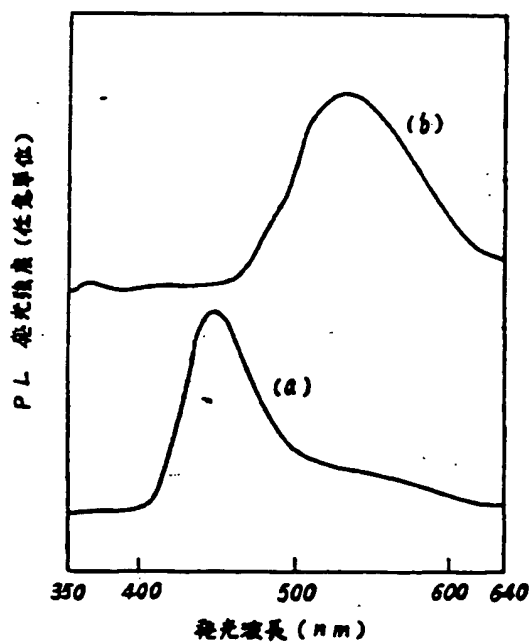
55…外部直流電源

[illegible]

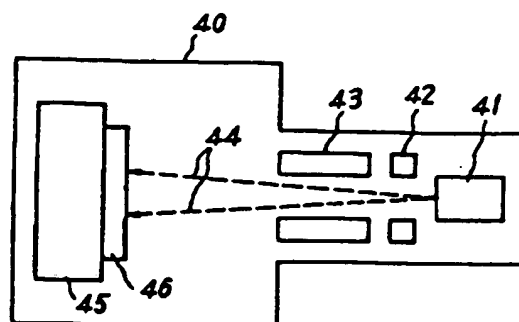
【第2図】



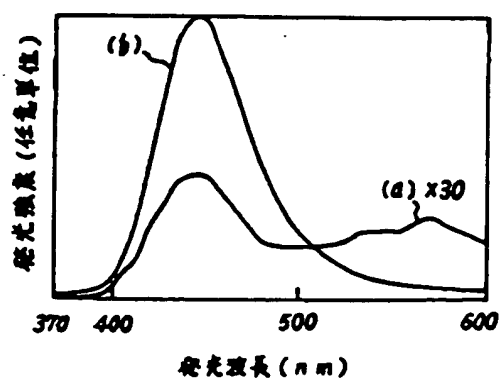
【第3図】



【第4図】



【第5図】



【第 5 図】

